Die spezifische Wärme einiger Metalle und Metallegierungen bei tiefen Temperaturen

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde
eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Hellmut Werth
aus Hirschberg im Riesengebirge

Referent: Prof. Dr. A. Eucken
Korreferent: Prof. Dr. B. Neumann

Tag der mündlichen Prüfung: 6. März 1929

1 9 3 0

Leopold Voss in Leipzig

Sonderabdruck
aus der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Band 188 (1930)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 79

Einleitung

Merkwürdigerweise wurden die in der letzten Zeit erzielten experimentellen Fortschritte auf dem Gebiete der Calorimetrie bei tiefen Temperaturen bisher nur vereinzelt zur Klärung metallographischer Fragen benutzt, die in gleicher Weise bei mittleren und hohen Temperaturen bereits häufig bearbeitet wurden. Und doch bietet gerade das Gebiet tiefer Temperaturen, wie es scheint, in derartigen Fällen besonderes Interesse, da hier in der Regel größere und daher experimentell leichter nachweisbare Effekte auftreten als bei mittlerer und hoher Temperatur.

In erster Linie handelt es sich um das Problem, in welcher Weise die spezifische Wärme eines Metalles durch eine Bearbeitung (Deformation) beeinflußt wird. Die bisher bei höheren Temperaturen (in der Regel in der Nähe der Zimmertemperatur) erhaltenen Ergebnisse sind bekanntlich durchaus widersprechend[1]) und daher zu irgendwelchen Schlußfolgerungen theoretischer Art nicht ausreichend.

Eine weitere Aufgabe bestand darin, zu prüfen, wie sich die spezifische Wärme von Legierungen bei tiefen Temperaturen zu der ihrer Komponenten verhält. Auch hier führen die bisher ausgeführten Messungen[2]) noch nicht zu einem klaren Bilde, indem man zuweilen die Kopp-Neumann'sche Regel innerhalb der Versuchsfehler bestätigt findet, aber fast ebenso häufig sowohl positiven wie negativen Abweichungen von derselben begegnet.

---

[1]) Literaturangaben über die bisher ausgeführten Untersuchungen finden sich in der Monographie „Energie- und Wärmeinhalt", Band VIII, 1. Hälfte des von W. Wien und F. Harms herausgegebenen Handbuches der Experimentalphysik, Leipzig 1929, S. 196f.

[2]) Energie und Wärmeinhalt S. 205ff.

Schließlich schien es von Interesse, die spezifischen Wärmen der beiden Eisenmodifikationen (α- und γ-Eisen) bei tiefen Temperaturen möglichst genau zu ermitteln, um die gegenseitige Umwandlung derselben thermodynamisch behandeln zu können und vor allem zu prüfen, wie weit sich in diesem Falle der NERNST'sche Wärmesatz als zutreffend erweist. Da nun das γ-Eisen in reinem Zustande bei tiefen Temperaturen bekanntlich nicht beständig ist, geschah die Bestimmung der spezifischen Wärme in diesem Gebiete im Prinzip in der Weise, daß Eisen-Manganlegierungen, die das Kristallgitter des γ-Eisens besitzen, untersucht und die Ergebnisse auf den Mangangehalt Null extrapoliert wurden.

I. Versuchsanordnung.

a) Gewöhnliche Anordnung.

Die Messungen wurden mit Hilfe der Methode der elektrischen Heizung im Vakuum ausgeführt, und zwar in ähnlicher Weise, wie es in neuerer Zeit von K. CLUSIUS und P. HARTECK geschildert wurde[1]). Doch wurde auf die Erreichung von Temperaturen von etwa 10° abs. von vornherein verzichtet, wodurch es möglich war, mit einer relativ einfachen Anordnung auszukommen.

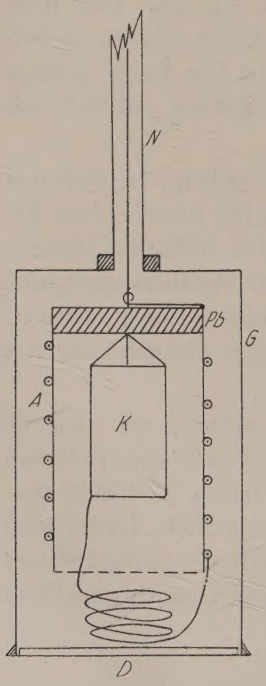

Fig. 1.

Der Versuchskörper (K auf Fig. 1) besaß die Gestalt eines massiven Zylinders und ein Gewicht von 30—50 g; er war nach Anbringung einer isolierenden Schicht direkt mit dem zur Temperaturmessung dienenden Bleidraht (etwa 200 Ω) und dem aus Konstantan bestehenden Heizdraht (etwa 400 Ω) bewickelt. Der Versuchskörper hing zunächst in einem sog. adiabatischen Mantel A aus Messing, an dem zur Erhöhung der Wärmekapazität oben eine 50 g schwere Bleiplatte angebracht und der in der üblichen Weise mit einer Heizwicklung versehen war; auch waren auf ihm die zu einem Kabel vereinigten Zuführungsdrähte des Meßkörpers auf eine längere

[1]) K. CLUSIUS u. P. HARTECK, Z. phys. Chem. **143** (1928), 243.

Strecke mit Terpentinlack festgeklebt, so daß die durch Leitung von oben in den Versuchsraum gelangende Wärme gut abgepuffert wurde. Das Außengefäß G war gleichfalls aus Messing hergestellt; sein Verschluß wurde durch Auflöten der Metallplatte D bewirkt. Mit der Vakuumpumpe usw. stand der Versuchsraum durch das Neusilberrohr N in Verbindung, durch welches auch das Kabel nach außen geführt wurde.

Die vorstehend beschriebene Apparatur war in der Regel in einen Wasserstoffverflüssiger (nach NERNST) direkt eingebaut. Der

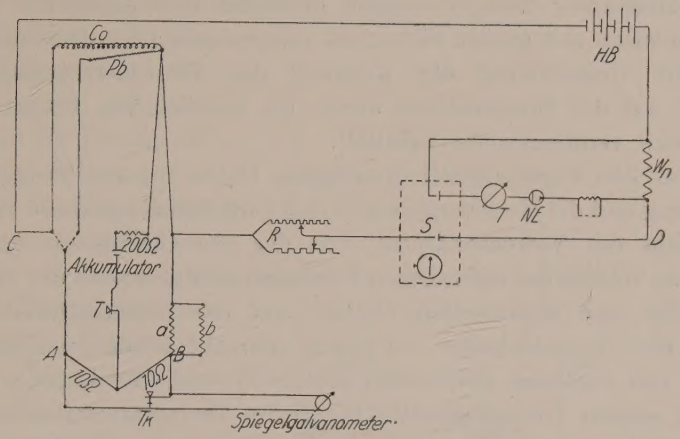

Fig. 2.

gesamte, mit dem flüssigen Wasserstoff kommunizierende Raum war gut abgedichtet, so daß durch Absaugen mittels eines kräftigen Pumpenaggregates die Erstarrungstemperatur des Wasserstoffes erreicht werden konnte.

Die elektrischen Schaltungen zur Widerstandsmessung des Thermometerdrahtes und zur genauen Dosierung der Heizenergie sind auf Fig. 2 skizziert. Auf derselben stellt der Kreis $Pb—A—B$ eine WHEATESTONE'sche Brückenschaltung mit zwei Brückenwiderständen von genau 10 Ω dar, während der Vergleichswiderstand aus zwei verschieden großen, parallel geschalteten variablen Präzisionswiderständen (a und b) bestand.

Nach Betätigung eines Unterbrechers konnte der Heizstromkreis $Co—C—D$ eingeschaltet werden, in welchem HB die Heizbatterie, R einen Regulierwiderstand, S einen mit einer 50stel Sek.-Stoppuhr gekoppelten Schalter[1]), W_n einen Präzisionswiderstand dar-

[1]) Nähere Beschreibung: Energie- und Wärmeinhalt S. 77f.

stellt. An den Enden des letzteren wurde die Spannung mittels des Normalelementes NE und eines Türmcheninstrumentes T abkompensiert, so daß der in dem Hauptstromkreis fließende Strom mit großer Genauigkeit angebbar war.

Die Heizdauer lag je nach der Größe der Wärmekapazität zwischen 2 und 120″. Die Heizenergie wurde so gewählt, daß der Versuchskörper sich bei einem Einzelversuch um etwa 2—5° erwärmte.

Der Ausgleich der zugeführten Heizenergie vollzog sich sehr rasch, so daß sich bereits unmittelbar nach der Heizung ein praktisch konstanter Temperaturgang einstellte und daher die Gangextrapolation mit großer Sicherheit vorgenommen werden konnte.

Zur Umrechnung der Angaben des Bleiwiderstandsthermometers auf die Temperaturen diente die kürzlich von Clusius und Vaughen veröffentlichte Tabelle[1]).

Aus den experimentell ermittelten Daten für die Temperaturänderung und die Heizenergie ergab sich zunächst die gesamte Wärmekapazität des Versuchskörpers, von der zur Gewinnung der spezifischen Wärme des eigentlichen Versuchsmateriales noch die Wärmekapazität der umwickelten Drähte und des Isoliermaterials, vor allem des Terpentinlackes, in Abzug gebracht werden mußte. Obgleich von letzterem nur wenige Zehntel Gramme verwandt wurden, betrug dessen Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen etwa 10% der gesamten, da seine spezifische Wärme erheblich langsamer mit der Temperatur absinkt, als die der hier untersuchten Metalle. Immerhin wird hierdurch kein wesentlicher (im ungünstigsten Falle auf einige Promille einzuschätzender) Fehler bedingt, da die spezifische Wärme des Lackes von Eucken und Schwers[2]) sowie von Clusius und Harteck[3]) hinreichend genau bestimmt worden ist.

Insgesamt ist die Genauigkeit, d. h. der mittlere Fehler meiner Zahlen (ebenso wie bei ähnlichen mit etwa den gleichen Hilfsmitteln ausgeführten Versuchen) bei Temperaturen unterhalb und in der Nähe von 20° abs. auf 1—1½%, bei höheren Temperaturen auf einige Promille ihres Absolutwertes einzuschätzen.

b) Differentialmethode.

Um einen event. vorhandenen kleinen Unterschied der spezifischen Wärme zweier ähnlicher Materialien, z. B. eines rekristalli-

[1]) Clusius u. Vaughen, Z. für d. ges. Kälteindustrie **36** (1929), 215.
[2]) Eucken u. Schwers, Verh. d. Deutschen phys. Ges. **15** (1913), 581.
[3]) Clusius u. Harteck, l. c.

sierten und bearbeiteten Metalles möglichst genau ermitteln zu können, wurde der Versuch gemacht, eine Differentialmethode zu verwenden, d. h. es wurden zwei möglichst gleichartige, vor allem gleich schwere Versuchskörper der betreffenden Materialien hergestellt und in das mit einer Trennungswand versehene Gefäß G eingebaut. Wie Fig. 3 andeutet, wurden die Widerstandsthermometer der beiden Körper in einer Brückenanordnung gegeneinandergeschaltet, wobei freilich einer der beiden zunächst gleichen Vergleichswiderstände um einen kleinen Zusatzwiderstand C vermehrt werden mußte, da es nicht gelang, die beiden Thermometerwiderstände genau gleich zu machen. Im Prinzip beruhte die Messung nur darauf, die dem einen der Versuchskörper (demjenigen mit etwas geringerer Wärmekapazität) zugeführte Heizenergie durch Parallelschalten eines Widerstandes R zur Heizwicklung so weit zu verringern, bis das Nullinstrument der Brückenanordnung sowohl vor wie nach der Messung den Ausschlag Null zeigte.

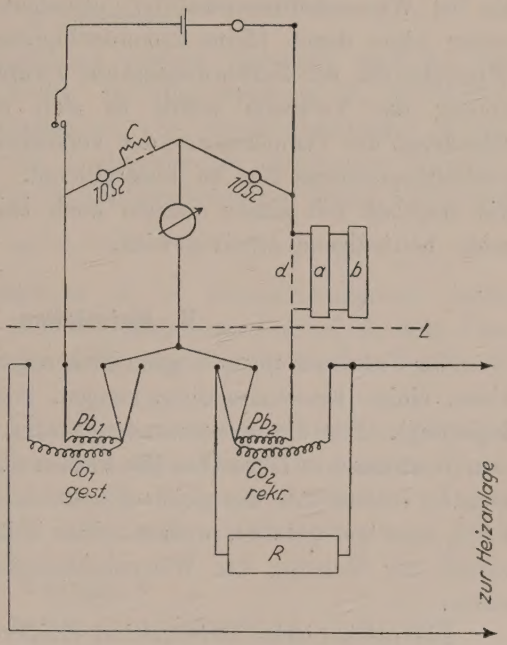

Fig. 3.

Wären nun die Widerstände der Zuführungsdrähte gegenüber den eigentlichen Thermometerwiderständen zu vernachlässigen gewesen, so würde durch ein Konstantbleiben des Ausschlages Null angezeigt werden, daß sich beide Körper um genau den gleichen Betrag erwärmt haben. In diesem Falle würde das Verhältnis der Wärmekapazität beider Körper unmittelbar dem Verhältnis der zugeführten Heizenergien gleichzusetzen sein, welches mit recht großer Genauigkeit angegeben werden kann, da in dasselbe nur das Verhältnis der Widerstände (unter Berücksichtigung des außen parallel geschalteten Widerstandes R) eingeht, während Stromstärke und Heizspannung herausfallen.

In Wirklichkeit bedingt freilich der Widerstand der Zuführungsdrähte der Bleithermometer, der sich bei dieser Methode nicht heraushebt, eine nicht zu vernachlässigende Korrektur, d. h. ein Konstantbleiben des gemessenen Widerstandsverhältnisses bedeutet nicht ohne weiteres eine Gleichheit der Erwärmung beider Körper.

Die Durchführung der Methode führte nur zu Ergebnissen, die nicht ganz der ursprünglichen Erwartung entsprachen. Zwar bewährte sie sich bei der Temperatur der flüssigen Luft, doch lieferte sie bei Wasserstofftemperaturen unsichere Werte, was offenbar in erster Linie durch kleine unkontrollierbare Veränderungen in den Widerständen der Zuführungsdrähte verursacht wurde. Bei Wiederholung der Versuche würde es sich unbedingt empfehlen, die Gleichheit der Temperaturen der Versuchskörper mittels eines Differentialthermoelementes zu kontrollieren. Es ist anzunehmen, daß die Methode mit einem solchen auch bei Wasserstofftemperaturen recht befriedigend arbeiten wird.

II. Materialien.

Zur Untersuchung gelangten Elektrolytkupfer, Nickel, Elektrolyteisen, einige Eisenmanganlegierungen, Konstantan (Kupfer–Nickellegierung). Für die erstgenannten Stoffe standen noch Proben der von KLINKHARDT benutzten Materialien zur Verfügung[1]). Das Konstantan entstammte der gleichen Schmelzung (59,9% Cu, 39,8% Ni, 0,3% sonstige Metalle), welche seiner Zeit von EUCKEN und DITTRICH[2]) zur Messung der Wärmeleitfähigkeit Verwendung gefunden hatte.

Die mechanische Deformation einiger Proben (Cu und Ni) geschah mit Hilfe einer großen hydraulischen Presse, indem das zunächst in Gestalt von etwa 3 cm langen Stäben vorliegende Material erst in der Längsrichtung um 20—30%, sodann in seitlicher Richtung um einen etwas geringeren Betrag zusammengepreßt wurde. Um zu erreichen, daß auch der zweite zum Vergleich zu verwendende, nicht deformierte Meßkörper der beiden Metalle möglichst weitgehend dieselbe Vorgeschichte erhielt, wurden beide Stücke zunächst in gleicher Weise kalt verformt, und dann der eine in einem elektrischen Wider-

---

[1]) KLINKHARDT, Ann. Phys. [4] 84 (1927), 167; daselbst Angaben über den Reinheitsgrad.

[2]) EUCKEN u. DITTRICH, Z. phys. Chem. 125 (1927), 211.

standsofen etwa 10 Stunden lang bei 1000° C in einem Quarzrohr zur Rekristallisation gebracht, durch welches zur Vermeidung einer Oxydation ein Stickstoffstrom geleitet wurde. Wie das Rekristallisationsdiagramm von Rassow und Velde[1]) zeigt, tritt hierbei eine weitgehendste Rückbildung zu normalen Kristalliten ein. Durch die Verformung wurde (speziell beim Ni) eine Erhöhung der Dichte um etwa 0,2% bewirkt.

III. Ergebnisse.

a) Zahlenwerte.

Die numerischen Ergebnisse meiner Versuche sind in den Tabellen 1—9 zusammengestellt. In ihnen bedeutet T_m die Mitteltemperatur des Einzelversuches, c_p die (durchschnittliche) Atomwärme bei konstantem Druck, c_v diejenige bei konstantem Volumen. Die Differenz $c_p - c_v$ wurde in der üblichen Weise auf Grund der Formel

$$c_p - c_v = A\,T\,c_p^2$$

ermittelt, indem die Konstante A bei Zimmertemperatur unter Heranziehung der exakten thermodynamischen Formel aus dem Ausdehnungskoeffizienten und der kubischen Kompressibilität bestimmt wurde[2]).

Θ bedeutet die charakteristische Temperatur der Debye'schen Funktion für c_v; bekanntlich muß diese Größe im gesamten Temperaturgebiet konstant sein, falls der Temperaturverlauf der Atomwärme durch diese Funktion völlig exakt wiederzugeben ist.

Tabelle 1.

Kupfer (rekristallisiert): 18,2197 g = 0,2866 Mole. $A = 1{,}664 \cdot 10^{-5}$.

T_m	c_p	$c_p - c_v$	c_v	Θ	Mittel Θ
94,61	3,642	0,020	3,622	323	
113,21	4,211	0,033	4,178	314	
122,11	4,427	0,039	4,388	312	
129,92	4,584	0,045	4,539	312	313
134,62	4,682	0,048	4,634	310	
136,68	4,720	0,050	4,670	310	
154,92	4,988	0,063	4,925	309	
174,97	5,198	0,078	5,120	310	
204,10	5,449	0,100	5,349	(302)	
215,44	5,555	0,109	5,446	(291)	

[1]) Rassow u. Velde, Z. Metallkunde 12 (1920), 369.

[2]) Energie- und Wärmeinhalt S. 208 ff.

Tabelle 2.

Kupfer (gestaucht): 18,0152 g = 0,2834 Mole.

T_m	c_p	$c_p - c_v$	c_v	Θ	Θ Mittel
83,83	3,217	0,014	3,203	316	
87,43	3,330	0,016	3,334	317	
94,72	3,628	0,021	3,607	319	
119,55	4,355	0,037	4,318	314	313
139,05	4,760	0,052	4,708	310	
145,43	4,858	0,056	4,802	310	
183,11	5,282	0,084	5,198	308	

Tabelle 3.

Nickel (rekristallisiert): 28,8356 g = 0,49133 Mole. $A = 1{,}217 \cdot 10^{-5}$.

T_m	c_p	$c_p - c_v$	c_v	Θ
15,05	0,04646	—	0,04646	324
18,06	0,06260	—	0,06260	353
22,11	0,09700	—	0,09700	372
25,20	0,1430	—	0,1430	373
28,00	0,1929	—	0,1929	375
31,30	0,2572	—	0,2572	380
34,55	0,3530	—	0,3530	377
37,70	0,4637	0,0001	0,4636	377
40,93	0,5637	0,0002	0,5635	378
47,10	0,8440	0,0004	0,8436	373
55,70	1,250	0,001	1,249	374
67,13	1,825	0,003	1,822	374
74,73	2,188	0,004	2,184	375
82,30	2,536	0,006	2,530	375
92,95	2,953	0,010	2,943	377
104,00	3,395	0,015	3,380	373
114,33	3,722	0,019	3,703	372
123,96	4,000	0,024	3,976	368
133,38	4,272	0,030	4,242	360
141,71	4,467	0,034	4,433	356
149,96	4,646	0,039	4,607	349
159,91	4,827	0,045	4,782	344
168,74	4,975	0,051	4,924	334
178,49	5,103	0,057	5,046	331
185,57	5,205	0,061	5,144	323
194,81	5,330	0,067	5,263	317
204,05	5,432	0,073	5,359	300

Tabelle 4.

Nickel (gestaucht): 28,8358 g = 0,49133 Mole.

T_m	c_p	$c_p - c_v$	c_v	Θ
17,70	0,05577	—	0,0558	361
22,30	0,09170	—	0,0917	383
24,60	0,1255	—	0,1255	376
27,20	0,1659	—	0,166	383
30,75	0,2506	—	0,251	378
32,25	0,2819	—	0,282	379
84,90	2,638	0,007	2,631	376

Tabelle 4 (Fortsetzung).

T_m	c_p	$c_p - c_v$	c_v	Θ
85,00	2,649	0,007	2,642	375
87,40	2,715	0,008	2,707	(379)
139,32	4,402	0,033	4,369	359
144,40	4,513	0,036	4,477	355
171,76	5,005	0,052	4,953	337
175,23	5,053	0,054	4,999	335
188,51	5,232	0,063	5,169	322

Tabelle 5.

Konstantan: 25,9338 g = 0,4215 Mole. Mittleres Atomgewicht: 61,52.
$A = 1{,}386 \cdot 10^{-5}$.

T_m	c_p	$c_p - c_v$	c_v	Θ
15,20	0,05780	—	0,05780	305
17,40	0,07108	—	0,07108	325
19,20	0,08904	—	0,08904	333
23,10	0,1542	—	0,1542	333
25,85	0,2095	—	0,2095	337
26,95	0,2418	—	0,2418	334
32,70	0,3894	—	0,3894	344
35,15	0,5026	—	0,5026	338
38,80	0,6528	—	0,6528	339
43,04	0,8337	0,0004	0,8333	342
51,50	1,306	0,001	1,305	339
62,25	1,853	0,003	1,850	345
76,00	2,522	0,007	2,515	347
83,65	2,877	0,010	2,867	347
97,10	3,385	0,015	3,370	348
109,30	3,786	0,022	3,764	348
121,31	4,137	0,029	4,108	345
133,15	4,423	0,036	4,387	341
145,80	4,672	0,044	4,628	337
158,15	4,860	0,052	4,808	335
169,57	5,017	0,059	4,958	331
180,28	5,130	0,066	5,064	330
190,70	5,242	0,073	5,169	326
201,97	5,335	0,080	5,255	324

Tabelle 6.

Elektrolyteisen: 53,026 g = 0,9496 Mole. $A = 0{,}9447 \cdot 10^{-5}$.

T_m	c_p	$c_p - c_v$	c_v	Θ
16,90	0,03732	—	0,03732	392
20,25	0,05467	—	0,05467	413
24,66	0,08911	—	0,08911	426
26,80	0,1125	—	0,1125	431
29,35	0,1432	—	0,1432	434
32,40	0,1982	—	0,1982	431
36,85	0,2816	—	0,2816	434
40,00	0,3673	—	0,3673	430
43,00	0,4633	0,0001	0,4632	426

Tabelle 6 (Fortsetzung).

T_m	c_p	$c_p - c_v$	c_v	Θ
50,82	0,7393	0,0003	0,7390	424
59,05	1,086	0,0006	1,085	421
69,80	1,569	0,0016	1,567	419
74,95	1,803	0,0023	1,801	420
84,00	2,182	0,0038	2,178	420
91,25	2,487	0,0053	2,482	421
100,55	2,858	0,0078	2,850	419
109,90	3,200	0,0106	3,189	417
120,50	3,553	0,0144	3,539	412
129,95	3,843	0,0181	3,825	405
139,02	4,074	0,0218	4,052	402
148,52	4,312	0,0261	4,286	395
158,10	4,500	0,0303	4,470	390
167,44	4,680	0,0346	4,645	383
178,80	4,865	0,0400	4,825	375
189,64	5,015	0,0450	4,970	368
197,23	5,123	0,0489	5,074	359
205,59	5,245	0,0534	5,182	350

Tabelle 7.

Fe–Mn-Legierung (50% Mn): 45,5672 g = 0,8228 Mole.
Mittleres Atomgewicht: 55,38. $A = 0{,}9447 \cdot 10^{-5}$.

T_m	c_p	$c_p - c_v$	c_v	Θ
15,65	0,05628	—	0,05628	316
18,37	0,07510	—	0,07510	338
21,85	0,1063	—	0,1063	357
24,13	0,1350	—	0,1350	364
26,30	0,1679	—	0,1679	368
29,63	0,2383	—	0,2383	370
33,20	0,3322	—	0,3322	370
35,90	0,4173	—	0,4173	369
38,80	0,5166	0,0001	0,5165	376
46,93	0,8590	0,0003	0,8587	369
54,20	1,221	0,001	1,220	368
68,95	1,972	0,003	1,969	368
71,90	2,123	0,003	2,120	367
79,75	2,493	0,005	2,488	367
88,65	2,890	0,007	2,883	366
98,05	3,267	0,010	3,257	364
106,25	3,565	0,013	3,552	361
115,80	3,895	0,017	3,878	356
123,17	4,132	0,020	4,112	349
132,66	4,398	0,024	4,374	341
141,90	4,557	0,028	4,529	342
157,57	4,848	0,035	4,813	332
163,94	5,000	0,039	4,961	318
173,13	5,144	0,043	5,101	310
183,41	5,300	0,049	5,251	294
190,52	5,417	0,053	5,364	279
198,04	5,550	0,058	5,492	255
205,46	5,645	0,062	5,583	235

Tabelle 8.

Fe–Mn-Legierung (30%): 47,0346 g = 0,8464 Mole.
Mittleres Atomgewicht: 55,57. $A = 0{,}9447 \cdot 10^{-5}$.

T_m	c_p	$c_p - c_v$	c_v	Θ
15,32	0,05008	—	0,05008	322
17,66	0,05863	—	0,05863	352
20,33	0,08386	—	0,08386	360
22,97	0,1057	—	0,1057	376
25,80	0,1376	—	0,1376	387
29,97	0,2093	—	0,2093	390
33,22	0,2706	—	0,2706	396
42,45	0,5885	0,0001	0,5884	386
57,57	1,293	0,0010	1,292	381
70,80	1,969	0,003	1,966	378
83,00	2,534	0,005	2,529	378
97,00	3,102	0,009	3,093	377
105,25	3,430	0,012	3,418	372
114,50	3,756	0,015	3,741	368
124,90	4,082	0,020	4,062	360
135,60	4,420	0,025	4,395	346
147,07	4,716	0,031	4,685	331
157,33	4,922	0,036	4,886	319
169,57	5,180	0,043	5,137	297
176,12	5,278	0,046	5,232	287
186,94	5,438	0,052	5,386	267
196,61	5,578	0,058	5,520	246
215,94	5,830	0,069	5,761	177

Tabelle 9.

Fe–Mn-Legierung (19,4% Mn): 48,7451 g = 0,8758 Mole.
Mittleres Atomgewicht: 55,66. $A = 0{,}9447 \cdot 10^{-5}$.

T_m	c_p	$c_p - c_v$	c_v	Θ
19,95	0,0780	—	0,0780	361
22,00	0,1157	—	0,1157	350
23,50	0,1195	—	0,1195	369
26,50	0,1500	—	0,1500	386
28,63	0,1886	—	0,1886	386
35,80	0,3473	—	0,3473	393
37,90	0,4156	—	0,4156	390
40,55	0,5506	0,0001	0,5505	378
45,70	0,8002	0,0003	0,7999	370
58,30	1,443	0,001	1,442	367
60,80	1,580	0,001	1,579	366
73,00	2,201	0,003	2,198	365
85,90	2,813	0,006	2,807	363
104,47	3,575	0,013	3,562	354
118,63	4,090	0,019	4,071	342
127,47	4,373	0,023	4,350	330
133,88	4,560	0,026	4,534	323
146,25	4,890	0,033	4,857	303
155,54	5,108	0,038	5,070	285
166,41	5,343	0,045	5,298	257
176,25	5,532	0,051	5,481	229
186,22	5,706	0,057	5,649	192
195,84	5,890	0,064	5,826	130
205,40	6,048	0,071	5,977	—

Die in den Tabellen 1 bis 4 und 6 niedergelegten Ergebnisse für c_p sind auf den Figg. 4—6 graphisch dargestellt, in welche auch die bisherigen Literaturangaben aufgenommen sind, soweit dieselben für einen Vergleich in Frage kommen. Man erkennt, daß die Übereinstimmung meiner Meßdaten mit denen anderer

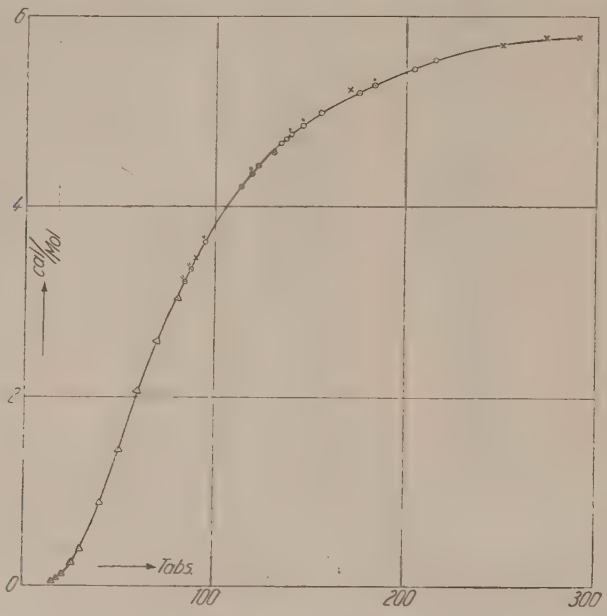

Fig. 4. Kupfer.

Eigene Messung: { rekrist.: ⊙ gestaucht: ◎ } KEESOM und K. ONNES: △ E. H. und E. GRIFFITHS: ×

Autoren beim Ni und Cu sehr befriedigend ist; beim Eisen zeigen die zum Teil älteren Literaturwerte eine verhältnismäßig große Streuung, doch liegen meine Meßpunkte durchaus im mittleren Bereich derselben.

b) Besprechung.

α) Temperaturverlauf der spezifischen Wärmen.

Wie die relativ mangelhafte Konstanz der Θ-Werte in der letzten Spalte der Tabellen lehrt, gilt für keinen der untersuchten Körper das DEBYE'sche Gesetz einigermaßen streng. Dieser Befund ist für höhere Temperaturen nicht verwunderlich und stimmt mit den an anderen Stoffen erhaltenen Ergebnissen überein[1]). Überraschend sind

[1]) Energie- und Wärmeinhalt S. 244ff.

indessen die relativ großen Abweichungen bei tiefen Temperaturen in einem Gebiet, in welchem das T^3-Gesetz erfüllt sein sollte. Besonders auffallend ist, daß dieses Gesetz in einem gewissen Temperaturgebiet, z. B. beim Elektrolyteisen, zwischen 26 und 40° befriedigend erfüllt ist, daß der Abfall der Molwärme aber unterhalb dieses Gebietes erheblich geringer (nahezu $\sim T^2$) wird.

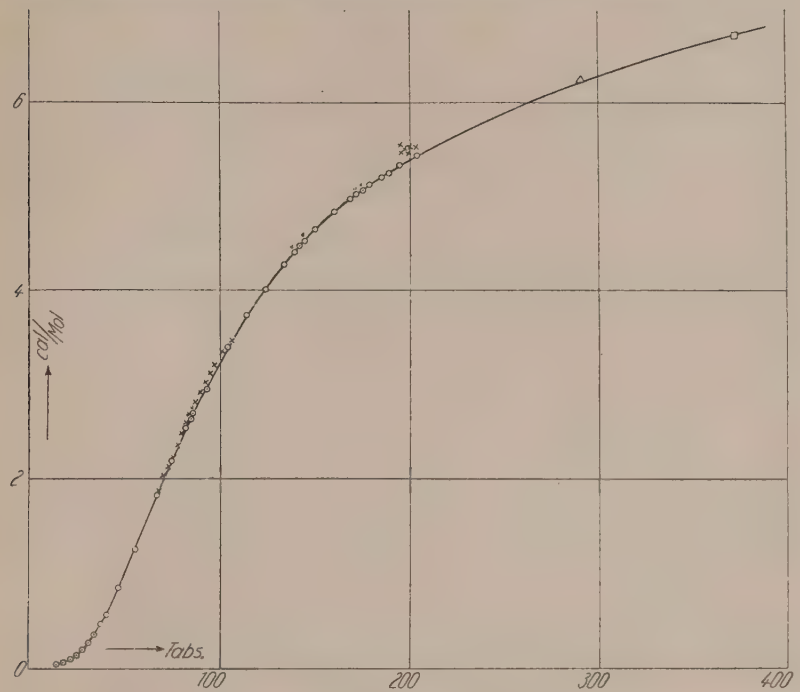

Fig. 5. Nickel.

Eigene Messung { rekrist.: ⊙ gestaucht: ⊙ ″ — Rodebush und Michalek: × — Jäger und Dieselhorst: △ — Klinkhardt: ⊡

Die zunächst naheliegende Vermutung, daß dieser Effekt durch Versuchsfehler bedingt sei, habe ich sorgfältig geprüft, doch keinerlei Anlaß gefunden, meine obigen Angaben über den mittleren Fehler in diesem Gebiet (1—2%) zu ändern, während die gefundene Abweichung von der Debye'schen Funktion etwa 50—100% beträgt. Gegen die Annahme eines derartig großen Fehlers spricht übrigens auch die Tatsache, daß die Abweichungen bei den einzelnen Stoffen bei verschiedenen Temperaturen einsetzen, z. B. bei den Eisen-Manganlegierungen bei etwa 25—30°, dagegen beim Konstantan und

Nickel erst unterhalb 20°. Bemerkenswerterweise steht mein Befund mit einem Ergebnis F. Simon's[1]) im Einklang, der zwischen 5 und 10° beim Fe und Cu gleichfalls erheblich höhere Atomwärmen ermittelte, als sie nach dem T^3-Gesetz zu erwarten sind. Auf der anderen Seite liegen speziell für das Cu Messungen von Keesom und K. Onnes bis etwa 15° herab vor, nach denen c_p in diesem Gebiet

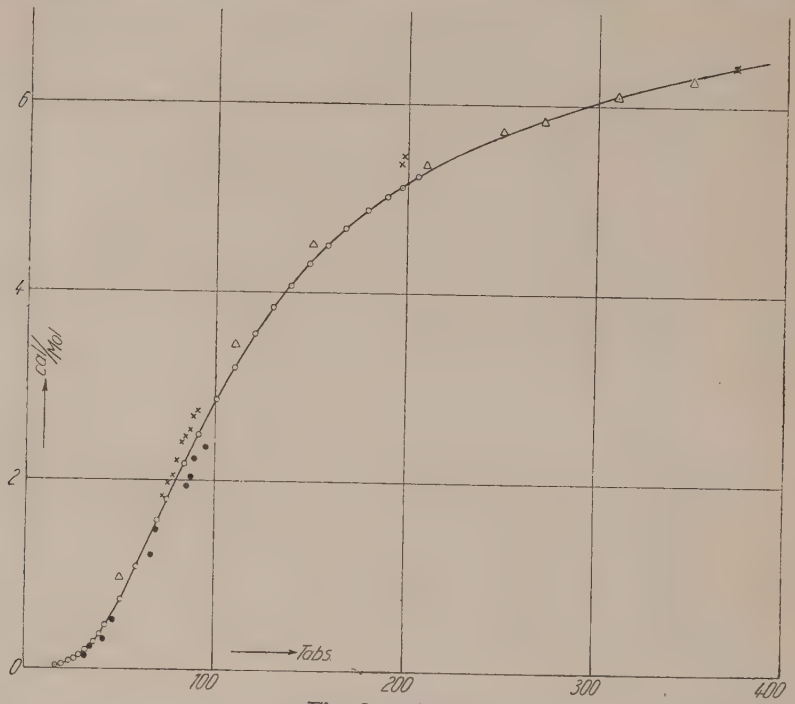

Fig. 6. α-Eisen.
Eigene Messung: ⊙ Günther: ● E. H. und E. Griffith △
Rodebush und Michalek: × Klinkhardt: ⊠

sogar stärker absinkt, als proporional T^3, ferner wurde bei anderen Metallen, z. B. Zn[2]) und Ca[3]) das T^3-Gesetz bis 10° abs. hinab gut bestätigt gefunden.

Insgesamt gewinnt es somit gegenwärtig den Anschein, als ob das T^3-Gesetz bei den Metallen der ersten Gruppe des periodischen Systems, sowie bei den Eisenmetallen bei sehr tiefen Temperaturen

[1]) Vortrag der Naturforschergesellschaft 1928; Bericht in der Z. angew. Chemie 41 (1928), 1113.

[2]) Clusius u. Harteck, l. c.

[3]) Clusius u. Vaughen, erscheint demnächst.

tatsächlich nicht erfüllt sei (wenn man von den wahrscheinlich fehlerhaften Messungen Keesom's an Cu absieht), während die Abweichungen bei anderen Metallen, vor allen denen der zweiten Gruppe, zum mindesten viel geringer sind.

Was nun die Ursache der Abweichungen anlangt, so liegt es nahe, dieselben im Sinne der Theorie Sommerfeld's[1]) in dem Hervortreten eines Betrages der Elektronen zur Atomwärme zu suchen, freilich reicht die bisher von Sommerfeld für diesen Betrag angegebene Formel[2]) nicht für eine quantitative Wiedergabe unserer Zahlen aus.

Weniger wahrscheinlich ist es, daß die gefundenen Ergebnisse durch den zunächst von Schottky, später von Simon diskutierten Effekt[3]) zu erklären sind, der auf dem Freiwerden einer interatomaren Umwandlungsenergie beruht.

Ein endgültiges Urteil wird jedenfalls erst dann möglich sein, wenn der Temperaturverlauf der Atomwärme der in Frage kommenden Metalle bis zu erheblich tieferen Temperaturen exakt festgelegt ist, als es in dieser Arbeit möglich war.

β) Das Verhalten der spezifischen Wärme von Legierungen gegenüber denen ihrer Komponenten.

Solange wir noch nicht im Besitz einer exakten Theorie sind, stehen für eine wenigstens angenäherte Berechnung der spezifischen Wärme einer Legierung aus denen ihrer Komponenten zwei Möglichkeiten offen:

I. das Kopp-Neumann'sche Gesetz, nach welchem die spezifische Wärme der Legierung einfach als additiv aus den spezifischen Wärmen ihrer Komponenten angesehen wird,

II. eine Berechnung mittels der Debye'schen Funktion unter Verwendung eines Θ-Wertes, der für jede Temperatur das arithmetische Mittel aus den entsprechenden Θ-Werten der Komponenten darstellt.

Man sollte erwarten, daß die zweitgenannte Berechnungsart den tatsächlichen Verhältnissen besser gerecht wird als das Kopp-Neumann'sche Gesetz, da durch sie zum Ausdruck gebracht wird, daß die Atome in der Legierung im Durchschnitt eine Eigenfrequenz besitzen, die zwischen denen ihrer Komponenten liegt (entsprechend ihrem Mengenverhältnis). Selbstverständlich kann man von vornherein nur dann eine leidliche Bestätigung beider Berechnungsarten

---

[1]) Sommerfeld, Z. Physik 47 (1928), 1.

[2]) Vgl. Energie und Wärmeinhalt S. 217.

[3]) Ebenda S. 276ff.

erwarten, wenn die Unterschiede der Θ-Werte der beiden Komponenten relativ gering sind, vor allem auch, wenn der Kristallgittertyp durch die Legierungsbildung nicht geändert wird. Beide Bedingungen sind nun in der Tat beim Konstantan erfüllt. Ein Vergleich der nach beiden Verfahren zu berechnenden durchschnittlichen Atomwärmen des Konstantans mit einigen beobachteten (ausgeglichenen) Werten ermöglicht Tabelle 10.

Tabelle 10.

Durchschnittliche Atomwärme des Konstantans.

T	Beobachtet	c_p Berechnet I	Berechnet II
15	0,055	(0,046)	(0,039)
20	0,099	1,00	0,091
30	0,317	0,324	0,311
50	1,220	1,238	1,27
100	3,49	3,57	3,59
150	4,74	4,79	4,84
200	5,31	5,40	5,38

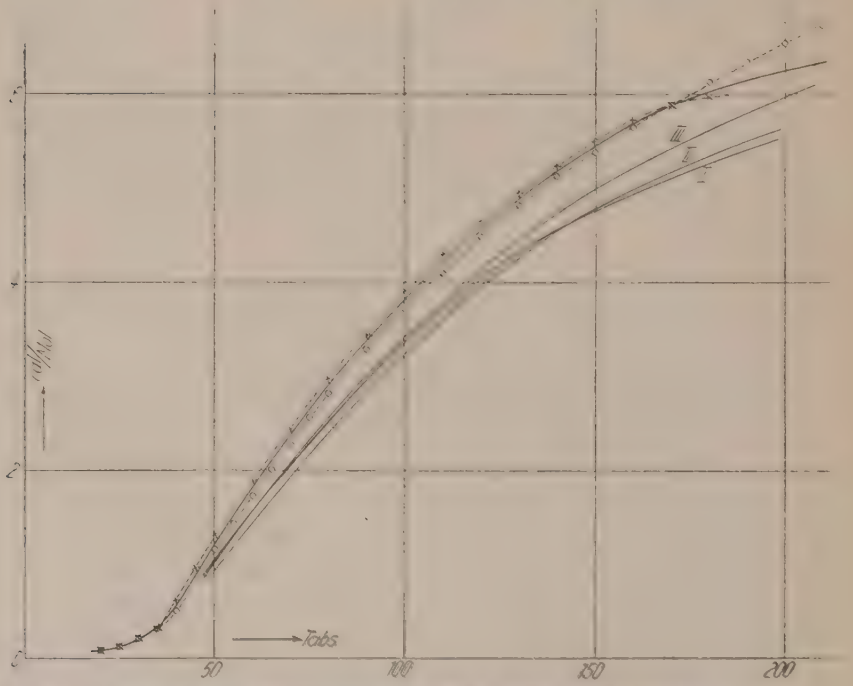

Fig. 7. Reines γ-Eisen (berechnet) nach der Kopp-Neumann'schen Regel ⊙, mittels der aus den Meßreihen II und III erhaltenen Θ-Werte ×. Fe-Mn-Legierung mit 50% Mn: I. Fe-Mn-Legierung mit 30% Mn: II. Fe-Mn-Legierung mit 19,4% Mn: III.

Sieht man von den bei 15° erhaltenen Ergebnissen ab, bei welchen die Berechnung auf der von Keesom und K. Onnes ermittelten, wahrscheinlich fehlerhaften Atomwärme des Cu beruht, so zeigt sich, daß das Kopp-Neumann'sche Gesetz durchweg etwas zu hohe, die Mittelung der Θ-Werte bei tiefen Temperaturen etwas zu niedrige, bei höheren Temperaturen gleichfalls etwas zu hohe Werte liefert. Im großen ganzen halten sich die Abweichungen bei beiden Berechnungsarten in mäßigen Grenzen.

Obgleich es zweifelhaft ist, wie weit dieser Befund verallgemeinert werden darf, schien es, wenigstens bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse, doch berechtigt, die gleichen Ansätze auch auf die Eisen–Manganlegierungen anzuwenden, bei denen es sich um die umgekehrte Aufgabe, die Berechnung der Atomwärme der Komponenten aus denen zweier Legierungen verschiedener Zusammensetzung handelte[1]). Die Ergebnisse beider Berechnungsarten sind für das γ-Eisen auf Fig. 7 durch punktierte Linien dargestellt. Es wurde angenommen, daß die wirkliche Atomwärme des reinen γ-Eisens entsprechend der schwach ausgezogenen Kurve durchweg zwischen den beiden berechneten Kurven verläuft.

γ) Einfluß der Deformation auf die spezifische Wärme.

Die nur oberhalb der Temperatur des Siedepunktes der flüssigen Luft mit der einfachen Methode untersuchten Kupferproben zeigen keinen merklichen Unterschied ihrer Atomwärme, wie man am besten durch einen Vergleich des für $T = 125°$ gebildeten Mittelwertes der charakteristischen Temperatur Θ (Tabellen 1 und 2, letzte Spalte) erkennt. Zu dem gleichen Ergebnis führte die Anwendung der Differentialmethode beim Nickel bei flüssiger Lufttemperatur. Zwar wurde hier effektiv ein kleiner Unterschied der spezifischen Wärme gefunden, indem sich für die bearbeitete Probe eine um 1% höhere Atomwärme ergab, doch liegt derselbe noch innerhalb des Bereichs der Versuchsfehler.

Dagegen zeigte sich, wie Fig. 8 lehrt, beim Nickel im Gebiet des flüssigen Wasserstoffs ein durchschnittlich etwa 3% betragender Unterschied der spezifischen Wärme, der die Größe der Versuchsfehler

[1]) In Frage kommen nur die beiden Legierungen mit 19,4 und 30% Mn, welche dem gleichen Kristallgittertyp angehören wie das γ-Eisen, während die 50%ige Legierung ein anderes Kristallgitter besitzt und dementsprechend, wie Fig. 7 lehrt, auch einen merklich anderen Temperaturverlauf der spezifischen Wärme zeigt.

übersteigt, und zwar ergab sich für das bearbeitete Material der kleinere Wert.

Dieser Befund läßt sich qualitativ und quantitativ wenigstens größenordnungsmäßig deuten, wenn man berücksichtigt, daß die gestauchte Nickelprobe eine um etwa $2‰$ höhere Dichte besaß, als die rekristallisierte[1]). Aus dieser Dichteänderung hat man nämlich offenbar zu schließen, daß sich ein Teil der Probe innerhalb sehr kleiner Partien unter erhöhtem Druck befand. Eine Druckerhöhung bewirkt aber bekanntlich eine Zunahme der atomaren Eigenfrequenz und damit des Θ-Wertes, die seinerseits eine Erniedrigung der spezifischen Wärme zur Folge hat. Bei einer quantitativen Berechnung ist indessen eine Kenntnis des fraglichen Druckes entbehrlich, vielmehr kommt es primär auf die Volumenänderung an und zwar kann man nach GRÜNEISEN[2]) setzen:

$$\frac{v\,d\,\Theta}{\Theta\,d\,v} \simeq -2.$$

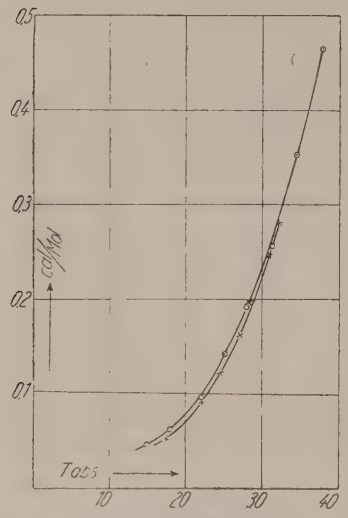

Fig. 8. Nickel.
rekrist. ⊙ gestaucht ×.

Eine Dichtezunahme von $0{,}2\%$ sollte hiermit eine Erhöhung des Θ-Wertes um $0{,}4\%$ und daher im T^3-Gebiet eine Abnahme von $3 \times 0{,}4 = 1{,}2\%$ der spezifischen Wärme bewirken, während der Versuch den merklich größeren Wert von 3% ergab. Bei höheren Temperaturen ist (in Übereinstimmung mit dem empirischen Befund) die Änderung der Atomwärme sehr viel geringer, da hier eine bestimmte Änderung der Eigenfrequenz bzw. des Θ-Wertes nur eine sehr viel geringere Änderung der Atomwärme bedingt.

[1]) Die Tatsache, daß die Gitteranordnung des Atome in einem bearbeiteten Metall vielfach gestört ist, ließe den entgegengesetzten Effekt, also eine Zunahme der spezifischen Wärme gegenüber dem rekristallisierten Material erwarten. Denn starke Störungen der Gitteranordnung bedeuten offenbar eine gewisse Annäherung der gesamten Konstitution eines kristallinischen Körpers an einen amorphen Körper; bei letzteren pflegt aber die spezifische Wärme im Gebiete tiefer Temperaturen größer zu sein als bei dem Kristall (vgl. Energie- und Wärmeinhalt S. 241 f.). Der von mir erhaltene entgegengesetzte Befund zeigt, daß dieser Effekt bei bearbeiteten Metallen nur sehr geringfügig sein kann.

[2]) Vgl. Energie- und Wärmeinhalt S. 282 ff.

γ) Anwendung des Nernst'schen Wärmesatzes auf die Umwandlung γ-Eisen–α-Eisen.

Nach dem Nernst'schen Wärmesatz gilt für den Umwandlungspunkt zweier allotroper Modifikationen:

$$\frac{q'}{T_u} - \int_0^{T_u} \frac{c_{p\,\mathrm{I}} - c_{p\,\mathrm{II}}}{T}\, dT = 0,$$

wenn q' die Umwandlungswärme beim Umwandlungspunkt, T_u die absolute Umwandlungstemperatur bedeutet.

Die Auswertung des voranstehenden Entropieintegrals bis zum Umwandlungspunkt läßt sich nun auf Grund der oben angegebenen Daten für die Atomwärme des γ- und α-Eisens durchführen, wenn man dieselben nach höheren Temperaturen zu durch die entsprechenden Ergebnisse Klinkhardts[1]) ergänzt. Der Vollständigkeit wegen sind die von mir benutzten Temperaturkurven für die Atomwärme der beiden Modifikationen auf Fig. 9 graphisch wiedergegeben.

Meine Meßergebnisse reichen bis zu genügend tiefen Temperaturen hinab, so daß die Extrapolation bis zum absoluten Nullpunkt keine merkliche Unsicherheit nach sich zog[2]). Die Umwandlungswärme q' beträgt nach Klinkhardt 215,5 cal/g-Atom; andere Beobachter finden allerdings z. T. merklich abweichende (z. T. höhere, z. T. tiefere) Werte[3]), doch dürfte der Klinkhardt'sche Wert der zuverlässigste sein, da er durch direkte Messung der Wärmetönung beim Umwandlungspunkt (durch elektrische Heizung) gemessen wurde, während sämtliche übrigen Beobachter sich der sogenannten Mischungsmethode (unter Verwendung eines Calorimeters) bedienten, bei welcher sich die Umwandlungswärme als Differenz zweier relativ beträchtlicher Wärmeeffekte, nämlich der gesamten Energieinhalte bis oberhalb und unterhalb des Umwandlungspunktes ergibt.

Ich fand für die Entropieintegrale bis zum Umwandlungspunkt ($T = 1181^0$) unter Berücksichtigung der mittleren Fehler-

[1]) Klinkhardt, l. c.

[2]) Ich extrapolierte einmal mit Hilfe des T^3-Gesetzes, ein zweites Mal unter Annahme eines T^2-proportionalen Temperaturanstieges (letzteres stellt, wie oben bemerkt, den tatsächlichen Temperaturverlauf besser dar, als das T^3-Gesetz). Beide Berechnungsarten führten für die Differenz der Entropieintegrale zu praktisch dem gleichen numerischen Ergebnis.

[3]) Literaturangaben bei Klinkhardt, l. c. Nach Abfassung dieser Arbeit sind noch Messungen von Umino (Sc. Rep. Tohoku Univ. 18 [1929], 91) veröffentlicht, aus denen sich $q' = 313$ cal ergibt.

grenzen, die für die spezifische Wärme des γ-Eisens im Hinblick auf die Unsicherheit der oben besprochenen Art ihrer Ermittlung im gesamten Temperaturgebiet zu $\pm 3\%$ angenommen wurde,

$$\int_0^T \frac{c_{p\gamma}}{T} dt = 19{,}35 \pm 0{,}6 \text{ cal/g-Atom}$$

$$\int_0^T \frac{c_{p\alpha}}{T} dt = 18{,}59 \pm 0{,}2 \text{ cal/g-Atom}.$$

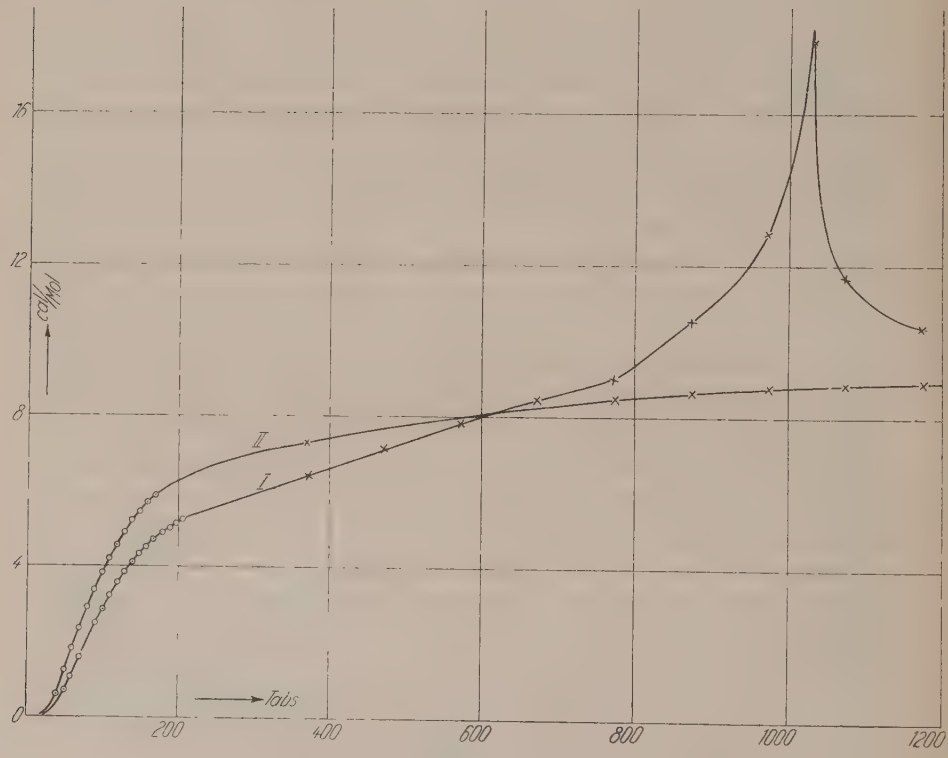

Fig. 9. α-Eisen: I. γ-Eisen: II.
Eigene Messungen ⊙ KLINKHARDT ×.

Daß das Entropieintegral des α-Eisens kleiner ist als das des γ-Eisens rührt daher, daß das Überwiegen der spezifischen Wärme des γ-Eisens bei tiefen Temperaturen den relativ großen Energieüberschuß des α-Eisens bei hoher Temperatur (infolge des magnetischen Umwandlungspunktes bei etwa 1080°) noch überkompensiert.

An Stelle der Differenz Null erhält man nun durch Einsetzen der Zahlenwerte in obige Gleichung

$$0{,}18 - 19{,}35 + 18{,}59 = -0{,}58 \pm \sqrt{0{,}40} = -0{,}58 \pm 0{,}63 \text{ cal/g - Atom.}$$

Es ergibt sich somit eine endliche Differenz der Nullpunktsentropie[1]), doch muß dieselbe als noch im Bereich des mittleren Fehlers meiner Zahlenwerte liegend bezeichnet werden.

Zusammenfassung.

1. Die Temperaturkurven der spezifischen Wärme werden experimentell (mit Hilfe der Methode der elektrischen Heizung im Vakuum) ermittelt beim Cu (zwischen 83 und 215° abs.), beim Ni, Konstantan (etwa 60% Cu, 40% Ni), α-Eisen sowie einigen Mn–Fe-Legierungen (zwischen etwa 15 und 200° abs.).

2. Unterhalb 20° abs. folgen die spezifischen Wärmen nicht mehr dem Debye'schen T^3-Gesetz, sondern zeigen einen langsameren Abfall.

3. Die spezifische Wärme des Konstantans läßt sich in dem gesamten durchgemessenen Temperaturgebiet auf 1—2% genau mittels der Kopp-Neumann'schen Regel aus denen der Komponenten berechnen.

4. Aus den spezifischen Wärmen der Fe–Mn-Legierungen wurden die Temperaturkurven des reinen γ-Eisens extrapolatorisch ermittelt.

5. Verformtes und rekristallisiertes Cu und Ni zeigen bei der Temperatur der flüssigen Luft hinsichtlich ihrer spezifischen Wärme keinen merklichen Unterschied, dagegen ist die spezifische Wärme einer verformten Nickelprobe bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs um etwa 3% kleiner, als die des rekristallisierten Nickels.

6. Die unmittelbare Verwendung der vorhandenen Meßdaten zu einer thermodynamischen Berechnung der allotropen Umwandlung γ-Eisen–α-Eisen führt zwar (im Gegensatz zu der Grundforderung des Nernst'schen Wärmesatzes) zu einer endlichen Nullpunktsentropiedifferenz, doch liegt dieselbe noch innerhalb des Bereichs der Fehlermöglichkeiten, die namentlich infolge der indirekten Ermittlung der spezifischen Wärmen des γ-Eisens nicht ganz unerheblich sind.

Zum Schluß sei es mir vergönnt, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. A. Eucken für das stete Wohlwollen und die

[1]) Will man dieselbe in der bei den chemischen Konstanten üblichen Einheit ausdrücken, so hat man durch $R \ln 10 = 4{,}573$ zu dividieren, wodurch sich der Wert $-0{,}127 \pm 0{,}137$ ergibt.

Förderung dieser Arbeit durch höchst wertvolle Ratschläge und Anregungen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Ebenso bin ich Herrn Dr.-Ing. K. Clusius zu großem Dank verpflichtet, der mir bei Ausführung der Messungen unterhalb 30° abs. stets hilfreich zur Seite stand und mich auch sonst mit Rat und Tat auf das eifrigste unterstützte.

Lebenslauf

Am 19. Januar 1901 wurde ich, Hellmut Werth, zu Hirschberg im Riesengebirge als Sohn des Verlagsdirektors Paul Werth geboren. Von Ostern 1907 bis Herbst 1919 besuchte ich die Städtische Oberrealschule zu Hirschberg, die ich in Unterprima verließ, um an der Technischen Hochschule zu Darmstadt Chemie zu studieren. Gleichzeitig bereitete ich mich selbst zum Abiturienten-Examen vor, das ich an der Wilhelms-Oberrealschule in Liegnitz zu Ostern 1922 bestand. Ein Jahr später bezog ich die hiesige Technische Hochschule, bestand das Vorexamen in der Fachrichtung für Chemie, und legte Ostern 1926 das Diplom-Hauptexamen ab. Seit dieser Zeit arbeitete ich an vorliegenden Untersuchungen.